

時間分解赤外吸収測定による TTF-CA 薄膜結晶の光励起状態

長堀彩、伊東千尋
和歌山大学大学院システム工学研究科

Time-resolved Fourier Transform infrared absorption on photo excitation state in tetrathiafulvalene-p-chloranil thin crystal

A. Nagahori, and C. Itoh

Graduate school of systems Engineering, Wakayama University

We have studied the relaxed photo excited state of tetrathiafulvalene-*p*-chloranil (TTF-CA) thin crystal by time-resolved Fourier-transform infrared absorption measurement. The 527-nm pulsed laser excitation induced reduction of ionic carbonyl vibration and appearance of a new carbonyl vibration peak at 1623cm^{-1} . The time evolution of the carbonyl peak and a new carbonyl peak has slow decay compartment, which is presumably ascribed to transient molecular ion.

1.はじめに

光誘起相転移のプロトタイプとして知られる TTF-CA 結晶は、ドナー分子である TTF とアクセプター分子である CA が擬一次元的に交互積層した電荷移動錯体である。

TTF-CA は $T_c=81\text{ K}$ において、中性相 (高温相) からイオン性相 (低温相) へ相転移を起こす。高温相 ($T>81\text{ K}$) では電荷移動度 $\rho\sim 0.3$ で、いずれの分子もほぼ中性だが、低温相 ($T<81\text{ K}$) では電荷移動度 $\rho\sim 0.7$ となり、それぞれの分子はイオン性の状態をとる [1]。中性相では $\text{TTF}^{+\rho}$ と $\text{CA}^{-\rho}$ は等間隔で交互に並んでいるが、イオン性相では $\text{TTF}^{+\rho}$ と $\text{CA}^{-\rho}$ がペアをつくって二量体化する。

TTF-CA 結晶における光誘起相転移の初期過程については、詳細な研究が行われており [2]、そのメカニズムはほぼ解明されているが、光誘起相の構造や光励起によって形成される緩和励起状態に関する知見は未だ十分ではない。そこで本研究ではフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いて、光励起によって TTF-CA 結晶に生じる過渡的な分子状態の変化を測定することにより、光誘

起相の構造や緩和励起状態に関する理解を進めることを目指している。

我々は、イオン性 TTF-CA 結晶の 527-nm パルスレーザー励起によって生じる分子振動の変化を、ステップスキャン時間分解 FT-IR により反射測定を行ってきた [3]。Fig.1 にその結果を示す。CA 分子のカルボニル基に帰属されるピーク周辺を見ると、光励起により中性カルボニル基のピーク ($\text{C=O}^{\text{N}}:1653\text{ cm}^{-1}$) とイオン性カルボニル基のピーク ($\text{C=O}^{\text{I}}:1596\text{ cm}^{-1}$) の間に新たなピーク ($\text{C=O}^{\text{P}}:1630\text{ cm}^{-1}$) が出現した。この変化は、全対称振動 (a_g) モードの変化と減衰時間域が一致していることから、光誘起相に由来すると考えられる。カルボニル基のピーク位置は電荷移動度 ρ の違いによって振動数に変動することから、イオン性相に導入した光誘起相は、熱平衡における中性相およびイオン性相とは異なる電荷移動度をとることを示している。

反射測定は、相転移によって生じる反射スペクトルの変化を鋭敏に捉え、光誘起相の状態についての知見を得ることができるが、幾つかの問題点がある。一つは、広い

時間分解光吸収測定では、非常に微細な変化が生じる。議論ができるまでのS/N比を持つスペクトルをステップスキャン法で得るためには、真空ポンプやクライオスタットの動作により生じる振動が干渉計へ与える影響を極力低減させる必要がある。そのため、この測定では、FT-IR分光器の架台とクライオスタットの架台を隔離して測定を行った。

3. 実験結果と考察

Fig.3(b)に光照射時における時間分解赤外吸収スペクトルを示す。光照射によって、イオン性カルボニル基のピーク($C=O^I$: 1596 cm^{-1})周辺に変化が現れた。しかし、TTF分子の a_g モードに帰属されるピークには変化が見られなかった。

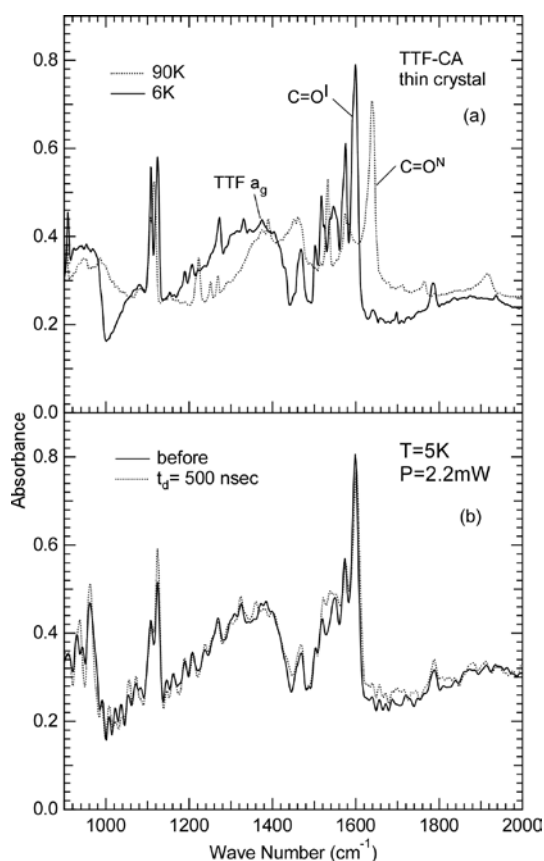


Fig.3 Time-resolved FTIR spectra of TTF-CA thin crystal induced by 527 nm pulsed laser at 5K (b). The stationary IR-transition spectra measured at 90K and 5K are shown for comparison (a).

このことより、イオン性相を構成する多くの分子イオン対はほとんど構造状態を変えないと考えられる。したがって、 2.2mW の励起強度では μ 秒オーダーの寿命を持つ光誘起相は形成されないと考えられる。Fig.4にカルボニル基周辺のピークの時間変化を示す。イオン性カルボニル基のピーク($C=O^I$: 1596 cm^{-1})の減少と、イオン性カルボニル基よりも高波数側でのピーク($C=O^P$: 1623 cm^{-1})の増加、中性カルボニル基($C=O^N$: 1639 cm^{-1})の増加が確認できた。また、 $C=O^I$ は約 20μ 秒の減衰を示しているのに対し、 $C=O^N$ と $C=O^P$ は約 10μ 秒の減衰を示していた。

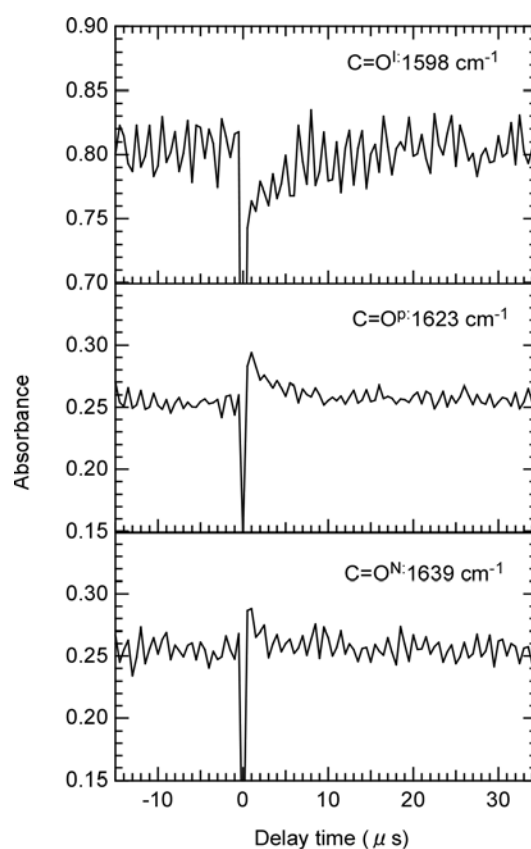


Fig.4 Time evolution of the absorbance change induced by laser excitation at 5K. The spectra changes at 1598 cm^{-1} of $C=O^I$ peak, 1623 cm^{-1} of $C=O^P$ peak and 1639 cm^{-1} of $C=O^N$ peak.

a_g モードに目立った時間変化が見られないことから、今回用いた励起強度では、観測する時間域まで残存する光誘起相は形成されていなかった。したがって、今回見出されたカルボニル基の時間変化は、光誘起相転移によるものではなく、緩和励起状態あるいはその緩和によって発生する準安定状態に起因すると考えられる。

このようなカルボニル基の遅い減衰の原因の一つとして、スピンソリトンの形成が考えられる。過渡的な光誘起相の生成は、イオン性相で形成されている二量体の解離を伴う。光誘起相が消失し、再度二量体化するとき、解離前の分子イオンが再結合する場合と、別の分子イオンが二量体化する場合の二通りが考えられる。対称性により、二つの過程のエネルギーは同じであると考えられるから、二つの過程は同等に生じる。別の分子イオンが二量体化する場合は、孤立した TTF^+ と CA^- のスピンソリトンがイオン性相中に生成される。このスピンソリトンはホッピングにより移動し、対となる分子イオンと出会うことで消滅する。この過程は光誘起相の寿命よりも長い時間域で生じると考えられる。

もう一つの可能性として、フレンケル励起子の形成が考えられる。フレンケル励起子は CA^- のみが励起状態にある二量体、すなわち $TTF^+(CA^-)^*$ の電子状態をとる。この場合、 CA 分子のみの分子状態に変化が生じた結果と一致する。しかしながら、励起に用いている 527-nm のレーザーは、 TTF^+ の電子遷移を励起しているため、このような電子状態が形成されることは考えにくい。

別の可能性として、電荷移動励起子の形成が考えられる。電荷移動励起子は、分子イオンの荷電状態の変化と二量体の解離を伴うが、今回の測定では a_g モードに変化がほとんど見られないことから、電荷移動励起子が形成されたとは考えにくい。

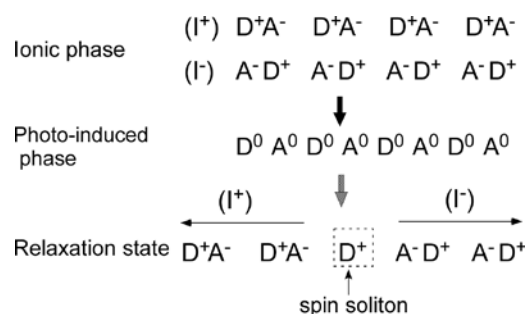


Fig.5 The possible model of pulsed laser induced spin soliton of TTF-CA

4. まとめ

本研究ではイオン性状態の $TTF-CA$ 薄膜結晶にパルスレーザーを照射し、時間分解 FT-IR 吸収測定を行ったところ、以下の結果を得た。

- ・時間分解スペクトルより、カルボニル基のピーク周辺に変化が現れた。しかし、 $TTF-a_g$ mode には変化が見られず、二量体解離が起こっていないかった。このことより、光誘起相の形成に伴う変化ではないと考えられる。
- ・ピークの時間変化より、 $C=O^I$ は約 20μ 秒の減衰を示し、 $C=O^N$ と $C=O^P$ は約 10μ 秒の減衰を示していた。このようなカルボニル基の遅い減衰は、スピンソリトンの消失過程であると考えられる。

参考文献

- [1] J.B.Torrence, J.E.Vazquez, J.J.mayerle, and V.Y.Lee, Phys. Rev. Lett. 46. 253 (1981)
- [2] S.Koshihara, Y.Tokura, T.Mitani, G.Saito, and T.Koda Phys. Rev. B 42, 6853 (1990)
- [3] 長堀彩 伊東千尋 第 23 回光物性研究会 II A-52